

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-265465
(P2002-265465A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 7 D 333/12		C 0 7 D 333/12	
333/50		333/50	
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	U
9/02		9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2001-71720(P2001-71720)

(22)出願日 平成13年3月14日(2001.3.14)

(71)出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72)発明者 横山 泰

神奈川県横浜市保土ヶ谷常盤台79-5 横

浜国立大学工学部物質工学科内

(72)発明者 雑賀 哲行

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

ダイソー株式会社内

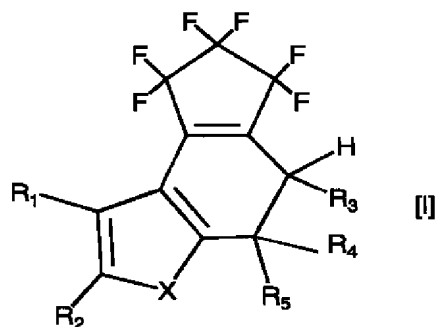
(54)【発明の名称】 新規ホトクロミック化合物、およびその製造法と用途

(57)【要約】

【課題】新規ホトクロミック化合物、およびその製造法と用途を提供する。

【解決手段】下記式〔I〕で示されるスピロシクロヘキサジエン化合物。

【化1】



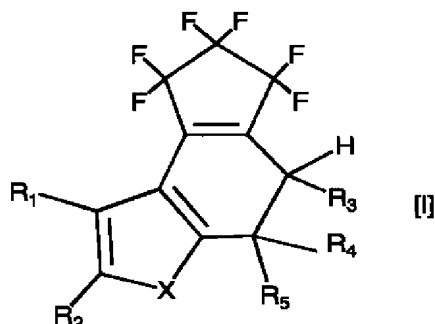
もしくは複素環式芳香族基であるか、あるいは共同して形成される芳香環を意味する。 R_3 は置換基を有してもよい芳香環である。 R_4 、 R_5 はシクロヘキサジエン環に対して共同でスピロ環を形成する単一の脂肪族環であるか、または、各々独立してアルキル基を意味する。)

(式中、Xは硫黄原子、酸素原子またはアルキル置換窒素原子である。 R_1 および R_2 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基もしくはニトロ基、または置換基を有していてもよい芳香族基

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式[I]で示されるスピロシクロヘキサジエン化合物。

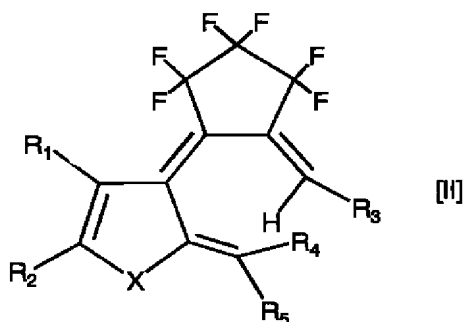
【化1】



(式中、Xは硫黄原子、酸素原子またはアルキル置換窒素原子である。R₁およびR₂は各々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基もしくはニトロ基、または置換基を有していてもよい芳香族基もしくは複素環式芳香族基であるか、あるいは共同して形成される芳香環を意味する。R₃は置換基を有してもよい芳香環である。R₄、R₅はシクロヘキサジエン環に対して共同でスピロ環を形成する単一の脂肪族環であるか、または、各々独立してアルキル基を意味する。)

【請求項2】下記式[II]で示される、スピロシクロヘキサジエン化合物の光開環体。

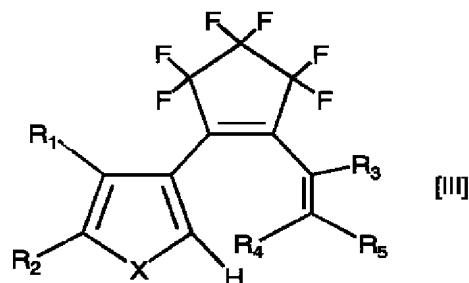
【化2】



(式中、X、R₁ないしR₃は前掲と同じ基を意味する。R₄およびR₅は共同して単一の多環式脂肪族基を形成するか、または、各々独立したアルキル基を意味する。)

【請求項3】下記式[III]で示される、スピロシクロヘキサジエン化合物の合成中間体。

【化3】



(式中、X、R₁ないしR₅は前掲と同じ基を意味する。)

【請求項4】請求項3記載の式[III]で示された合成中間体を光反応させることを特徴とする請求項1記載の式[I]で示されたスピロシクロヘキサジエン化合物の製造法。

【請求項5】請求項1記載のスピロシクロヘキサジエン化合物とそれに対応する請求項2記載のその光開環化合物間に生じるホトクロミック反応を利用した光発色材料または調光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なホトクロミック材料であるスピロシクロヘキサジエン化合物とその製造法、用途である。さらに詳しくは、光開環反応により熱可逆な着色開環体を与えるスピロシクロヘキサジエン化合物とその製造法、および、光発色材料、調光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】光により色が変わる化合物はホトクロミック化合物と呼ばれ、光発色材料、調光材料、光記録材料として用いられる。そのなかで光による着色が熱可逆な化合物は特にホトクロミック眼鏡用レンズ、調光窓ガラスなど調光材料、あるいは、光発色意匠材料として適している。

【0003】現在まで光反応によりヘキサトリエンからシクロヘキサジエンへとウッドワード・ホフマン則に従った閉環・開環反応を示すホトクロミック化合物としてフルギドが知られている。Hellerらは芳香環のα位に水素を有するフルギドが通常の光環化後、1, 5水素転移を起こしこの化合物がさらに熱可逆なホトクロミズムを示すことを見出した。このホトクロミズムは太陽光で良く発色し、暗所では熱で容易に消色するため太陽という意味の接頭語であるヘリオを採ってヘリオクロミズムと呼ばれている(Photochromism, p489 (1990). Heinz Durr, Henri Bouas-Laurent著、Elsevier社等)。

【0004】

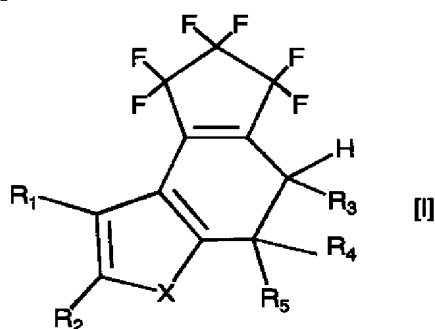
【解決しようとする課題】しかしながら、フルギドから誘導されたヘリオクロミック化合物は酸無水物が酸塩基に不安定であること、酸無水物環で共役系が終了してしまうために開環時に長波長の吸収を持つ化合物が設計しにくいという欠点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するものとして酸無水物環に代わり化学的に安定なパーフルオロシクロペンテンを導入することにより化学的安定性を高めた。パーフルオロシクロペンテンの1位にアリール基を2位にアリールメチルを配して開環体の共役系の延長を容易にして吸収帯の長波長化を図り、合成が容易で化学的にも安定な新規のヘリオクロミックなスピロシクロヘキサジエン化合物を得た。

【0006】本発明は次式[I]で示される新規ホクロミック化合物であるスピロシクロヘキサジエン化合物である。

【化4】



【0007】スピロシクロヘキサジエン化合物を構成するアリール部位については、式中、Xは硫黄原子、酸素原子またはアルキル置換窒素原子である。アルキル置換窒素原子のアルキル基を構成する炭素数は1から18が好ましく、さらに好ましくは1から6が最も望ましい。メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、ter-ブチル基が例示される。

【0008】R₁およびR₂は各々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基もしくはニトロ基、または置換基を有していてもよい芳香族基もしくは複素環式芳香族基であるか、あるいは共同して形成される芳香環を意味する。アルキル基の炭素数は1から6が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましく例示される。また、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基が、アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジノ基、イミダゾリル基が、置換基を有していてもよい芳香族としてはフェニル基、メトキシフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基がそれぞれ好ましい。また、R₁およびR₂が共同して芳香環を形成する場合としては、アリール基全体としてベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドールを基本骨格に有するアリール基が好ましく例示される。

【0009】アリール部位を構成し得るアリール基の具体例としては2,4,5-トリメチルチオフェン、2,4-ジメチル-5-フェニルチオフェン、2,4-ジメチル-5-(p-ジメチルアミノフェニル)チオフェン、2,4-ジメチル-5-(p-

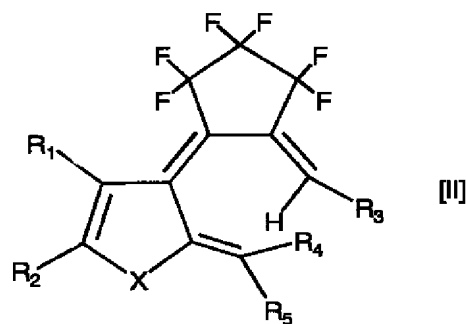
メトキシフェニル)チオフェン、2,4-ジメチル-5-(4-ピリジル)チオフェン、2,4-ジメチル-5-ナフチルチオフェン、2,4,5-トリメチルフラン、1,2,4,5-テトラメチルピロール、1,2-ジメチル-5-シアノピロール、2-メチルベンゾチオフェン、1,2-ジメチルインドール、1,2-ジメチル-5-メトキシインドール、2-メチル-6-ニトロベンゾチオフェンなどが挙げられる。

【0010】R₃は置換基を有してもよい芳香環である。具体例としてはベンゼン、p-ジメチルアミノベンゼン、p-シアノベンゼン、p-メトキシベンゼン、m-ニトロベンゼン、p-ニトロベンゼン、ナフタレン、3-ニトロナフタレン、4-シアノナフタレンなどである。

【0011】R₄、R₅はシクロヘキサジエン環に対して共同でスピロ環を形成する単一の脂肪族環であるか、または、各々独立したアルキル基である。ここで、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基が好ましく例示される。スピロ環を形成する単一の脂肪族環が好ましく、特に立体障害の大きな複環式脂肪族基が好適である。具体例としてはアダマンチル、ノルボルニルなどが挙げられる。

【0012】次に下記式[II]で示されるスピロシクロヘキサジエン化合物の開環体について説明する。式[I]で示されるスピロシクロヘキサジエン化合物に紫外光照射することにより式[II]で示される開環体が得られる。

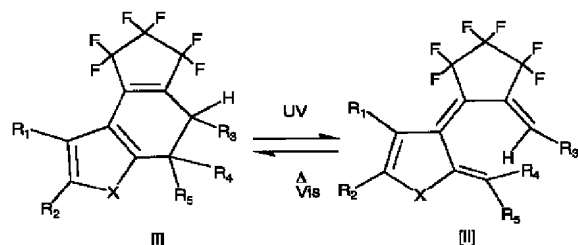
【化5】



ここで、式[II]中、X、R₁ないしR₅は前掲と同じ基を意味する。開環体[II]は熱力学的にみて不安定状態にある化合物であるので、熱可逆を示し、暗所では速やかにもとの閉環体[I]に戻る。

【0013】従って、当該開環体および閉環体は両者間において以下のホクロミズムを示す。

【化6】



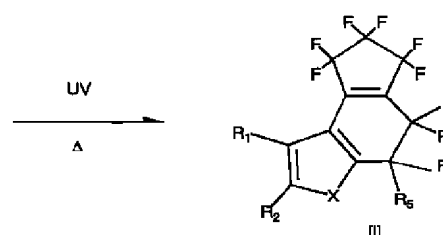
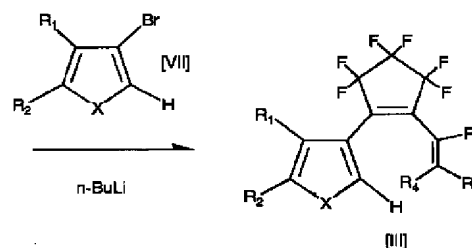
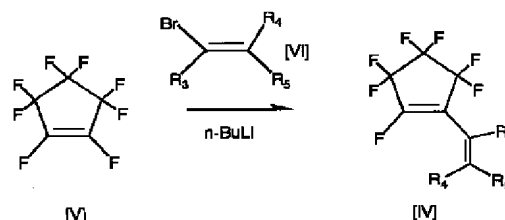
【0014】本発明のスピロシクロヘキサジエン化合物[I]は、以下の方法により製造することができる。はじめに、ビニルハライドまたはアリールハライドにブチルリチウムを公知の手段により反応させてアニオンを生成させる。例えば、ビニルハライド、アリールハライドを適当な溶媒に溶かし込み、そこへヘキサン等の溶媒に溶かしたブチルリチウムを加えることで調製できる。ブチルリチウムとしては通常n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムが用いられる。反応は無水THFなどエーテル系無水溶媒中において低温で行うのがよい。

【0015】次に、オクタフルオロシクロペンテン[V]の1,2位のフッ素原子を逐次当該生成したビニルハライド[VI]、およびアリールハライド[VII]のアニオンと反応させて化学式[III]記載の化合物を合成する。ビニルハライドおよびアリールハライドのオクタフルオロシクロペンテンに対する反応順序は問わないがビニルハライドを先に反応させるのが好ましい。

【0016】式[III]で示される化合物に紫外光を照射することにより環化し、さらに1,5-水素転移反応により目的とするスピロシクロヘキサジエン化合物[I]が得られる。環化反応は通常トルエン、キシレンのような芳香族系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族、および、脂環式溶媒中で行われるが、これに限定されるものではない。光源としては高圧水銀灯、キセノンランプなど通常光化学反応に用いられる光源が用いられる。もちろん太陽光でも良い。これら光源と適当な波長フィルターを組み合わせることにより良好な光反応が行われる。

【0017】以下に、ビニルハライドを先に反応させる場合の反応式を示す。

【化7】



【0018】本発明のスピロシクロヘキサジエンはポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート、ポリウレタン、アトーン、ゼオネックスなど透明な光学用樹脂に混合したフィルムとして光発色材料、調光材料とすることが可能である。また、ホトクロミック眼鏡用レンズ材料として樹脂への混合、コーティング材料、染色材料として好適である。さらにホトクロミックインク、染料として意匠材料にも適用できる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げてこの発明を具体的に説明する。この化学構造は核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR、分解能400 MHzおよび、270MHz使用、内部標準としてTMS使用）、高分解能質量分析スペクトル（HRMS）、低分解能質量分析スペクトル（LRMS）、赤外吸収スペクトル（IR）、紫外-可視吸光スペクトルにより決定した。

【0020】

【実施例1】1-(アダマンチリデンベンジル)ヘプタフルオロシクロペンテンの合成

100ml二つ口ナシ型フラスコにアダマンチリデンプロモベンジル465 mg (1.54mmol)を入れて窒素置換し、無水THF30mlに溶かした。溶液をドライアイス/イソプロパノール浴で-78℃以下に冷却し、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 1.2ml(1.84 mmol)を加えた。この溶液オクタフルオロシクロペンテン 0.6 ml (4.60 mmol)を加え15時間攪拌した。反応溶液に水を加えて反応を終了させ、酢酸エチルステルで3回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫化ナトリウムで乾燥したのちに溶

媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラムで精製して1-(アダマンチリデンベンジル)ヘプタフルオロシクロペンテン 513 mgを収率92%で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) \cdot /ppm: 1.57-2.00 (12 H, m), 2.50 (1H, s), 2.73 (1H, s), 7.13-7.35 (5H, m)
IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3028 (Ph-H), 2903 (C-H), 1447 (C-H), 713 (C-H)

【0021】

【実施例2】1-(アダマンチリデンベンジル)-2-(3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンの合成

100ml二つ口ナシ型フラスコに3-ブロモチオフェン 230 mg (1.40 mmol)を入れて窒素置換し、THF 10mlに溶かした。溶液をドライアイス/イソプロパノール浴で -78°C 以下に冷却し、 n -ブチルリチウムのヘキサン溶液 1 ml (1.57 mmol)を加えた。この溶液を別に調整した1-(アダマンチリデンベンジル)ヘプタフルオロシクロペンテン 580 mg (1.40 mmol)のTHF (15 ml)溶液が入っている100 ml二つ口フラスコに滴下して18時間攪拌した。反応溶液に水を加えて反応を終了させ、酢酸エチルステルで3回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫化ナトリウムで乾燥したのちに溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラムで精製して1-(アダマンチリデンベンジル)-2-(3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン 134 mgを収率20%で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) \cdot /ppm: 1.25-2.20 (12H, m), 2.51 (1H, s), 3.06 (1H, s), 7.24-7.40 (6H, m), 7.69 (1H, d, 5.28), 8.00 (1H, s)

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3028 (Ph-H), 2903 (C-H), 1447 (C-H), 713 (C-H)

m.p.=103-105 $^\circ\text{C}$

【0022】

【実施例3】スピロシクロヘキサジエンの合成

1-(アダマンチリデンベンジル)-2-(3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン 45mgをトルエン100 mlに溶かし313 nmの紫外光を5時間照射した。トルエンを減圧留去した残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラムで精製しスピロアダマンチリデンシクロヘキサジエン (8,8-スピロアダマンチリデン-7-ベンジル-[5,6]-ヘキサフルオロプロピル-7,8-テトラヒドロベンゾチオフェン??) 36 mgを得た。

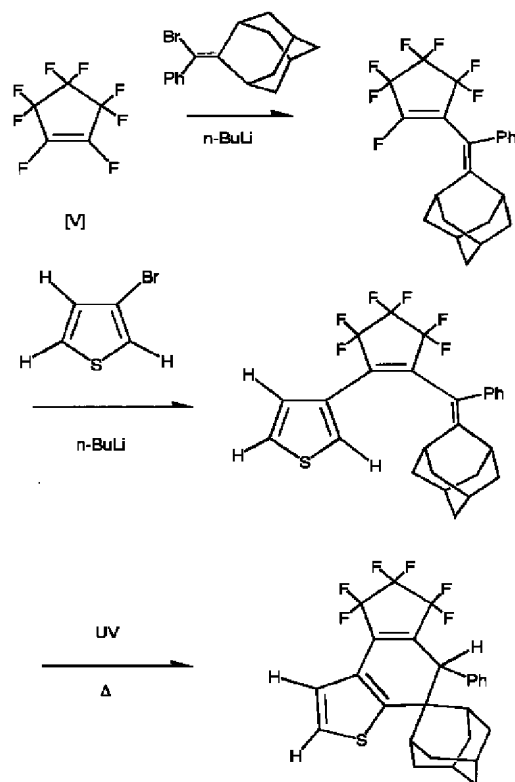
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS) \cdot /ppm: 1.25-2.84 (14 H, m), 4.60 (1H, Br), 6.71-6.81 (2H, Br), 7.10-7.27 (3H, m), 7.39-7.42 (1H, br), 7.68 (1H, br)

IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3028(Ph-H), 2903 (C-H), 1447 (C-H), 713 (C-H)

m.p.=184-185 $^\circ\text{C}$

【0023】実施例1ないし実施例3を通した反応式を以下に示す。

【化8】



【0024】

【実施例4】スピロシクロヘキサジエンのホトクロミズム

実施例3で合成したスピロアダマンチリデンシクロヘキサジエンの $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ トルエン溶液のホトクロミズムを調べた。313 nm光照射により開環着色体に帰属される500nmに吸収極大をもつ新たな吸収体が現れた(図1)。その吸収は紫外部においても大きくなり、吸収体は交差することなく等吸収点は存在しなかった。8分照射した時点で可視域の吸収の増加はほとんど止まった。次に、この開環着色体の系を恒温槽内一定温度(26 $^\circ\text{C}$)に保った状態で吸収スペクトル変化を調べた(図2)。開環着色体に帰属される500nmに吸収極大をもつ吸収体は時間ごとに減少し、150分後には完全に光照射前のスペクトルに戻った。

【0025】

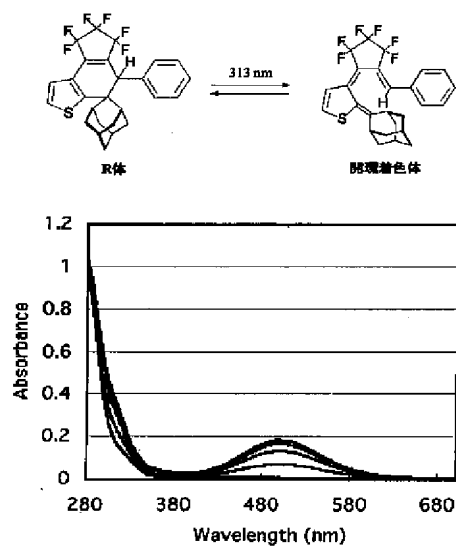
【発明の効果】本発明は合成が容易でかつ化学的にも安定な新規なスピロシクロヘキサジエン化合物を提供する。そのホトクロミズムは熱可逆なヘリオクロミズムであることが大きな特徴である。

【図面の簡単な説明】

【図1】トルエン溶液中閉環体に紫外線照射を行った場合に、生じた開環着色体の吸収スペクトル変化を示すグラフである。

【図2】トルエン溶液中紫外線照射により生じた開環着色体が時間経過により閉環体に戻る際の開環着色体の吸収スペクトル変化を示すグラフである。

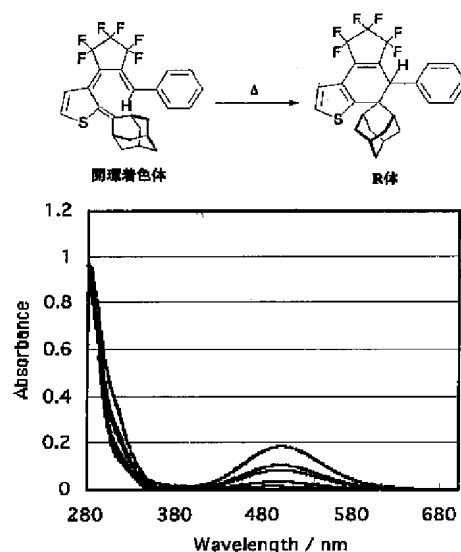
【図1】



R 体の初濃度 $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 光量(I_0) 0.33 mW cm^{-2}
照射時間 / min 0, 1, 3, 5, 7, 8

図1 トルエン溶液中の R 体の吸収スペクトル変化

【図2】



R 体の初濃度 $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 光量(I_0) 0.33 mW cm^{-2}
照射時間 8 min, 放置時間 / min 0, 20, 24, 28, 60, 90, 150

図2 トルエン溶液中の開環着色体の吸収スペクトル変化